



BIBLIOTHECA
UNIV. JAGELL.
CRACOVENSIS

48471

kat. komp.

II



48471
II

Biblioteka Jagiellońska



1002819337



484H II

O kwasie o-nitro-p-toluylowym.

Podali

St. Niementowski i Br. Rożański.



Przed kilkunastu laty otrzymali LANDOLPH ¹⁾ i FITTICA ²⁾, przez utlenienie płynnego nitrocymolu kwasem chromowym, nowy kwas, t. zw. kwas β -nitrotoluylowy, który miał się dawać przestalać bez poprzedniego topnienia. Prócz tego otrzymał FITTICA, przez podobne utlenienie stałego β -nitrocymolu, drugi kwas, który nazwał kwasem γ -nitrotoluylowym — a który w swych własnościach miał być bardzo podobny do β -kwasu. Z biegiem czasu poznano prawie wszystkie, teorią KEKULEGO przewidziane, izomeryczne kwasy nitrotoluylowe, lecz żaden z nich nie okazał się identycznym z kwasami opisanymi przez LANDOLPHA i FITTICA. Prawdziwość podań tych badaczy została jeszcze w wysokim stopniu zachwiana nowszymi pracami GERICHTENA, WIDMANNIA i BLADINA. Pierw.

¹⁾ LANDOLPH, Ber. d. d. chem. Ges. VI, 937.

²⁾ F. FITTICA, Ann. Chem. Pharm. 172, 316! — Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1357.

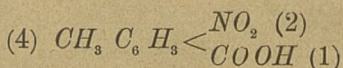
Nauki przyrod. 3285

szy z nich wykazał ¹⁾, że t. zw. stały β -nitrocymol, przy którego utlenieniu FITTICA otrzymywał kwas γ -nitrotoluolowy, jest w większej części kwasem para-toluylowym; dwaj drudzy ²⁾ zaś znaleźli, że t. zw. płynny nitrocymol jest niczem innym jak paratoluylmetylketonem, budowy $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix} CH_3$ (1) (4).

Pomimo tego, kwasy LANDOLPHA i FITTICA przeszły do podręczników chemicznych, a ROSCOE i SCHORLEMMER ³⁾ przyznali nawet jednemu z nich, mianowicie β -kwasowi, wzór budowy kwasu orto-nitro-para-toluylowego.

Właśnie ten kwas, tj. kwas o-nitro-p-toluylowy, otrzymaliśmy niedawno na drodze syntetycznej, tak że budowa jego nie ulega najmniejszej wątpliwości. Kwas ten staraliśmy się, o ile można, dokładnie scharakteryzować, ażeby w ten sposób otrzymać zupełnie pewną podstawę do wyjaśnienia budowy izomerycznych kwasów nitrotoluylowych. Z doświadczeń naszych wynika, że kwas o-nitro-p-toluylowy jest zupełnie różnym od kwasów LANDOLPHA i FITTICA.

Kwas o-nitro-p-toluylowy.



Materyjałem do otrzymywania tego kwasu jest sinek o-nitro-p-toluylowy, który po raz pierwszy otrzymali R. LEUCKART i HOLZBORN, ⁴⁾ a który później jeden z nas bliżej opisał. ⁵⁾

¹⁾ GERICHTEN. Ber. d. d. Ges. **XI**, 1092.

²⁾ O. WIDMANN u. J. A. BLADIN, tamże **XIX**, 584.

³⁾ H. E. ROSCOE u. C. SCHORLEMMER, Lehrb. d. Chemie. Bd. IV. 699.

⁴⁾ R. LEUCKART, Ber. d. d. chem. Ges. **XIX**, 175.

⁵⁾ S. NIEMENTOWSKI, tamże **XXI**, 1535.

Po wielu próbach uznaliśmy następujący sposób za najodpowiedniejszy do otrzymywania kwasu o-nitro-p-toluyłowego: 4 gramów sinku ogrzewa się z 12 cm. sześć. kwasu solnego (c. gat. 1, 17), w grubościennych zatopionych rurach z czeskiego szkła, 8 do 10 godzin do temperatury 195°C . Jeśli działanie odbyło się we właściwy sposób, to zawartość rur po ostygnięciu przedstawia się jako gęstwa złożona z długich, białych igieł kwasu nitrotoluyłowego. Rury takie otwierają się bez najmniejszego ciśnienia. Gdy się jednak temperaturę wyżej podniesie, lub dłuższy czas ogrzewa, to zawartość rur barwi się na kolor ciemny z powodu głębiej idącego rozkładu gotowego już nitrokwasu, a uwalniający się przytem bezwodnik węglowy rozsadza najczęściej rury. W celu oczyszczenia surowego kwasu, przemywa się go kilkakrotnie zimną wodą, rozpuszcza w roztworze sody, i z roztworu takiego, po wytrząśnięciu eterem zanieczyszczeń natury obojętnej, strąca się wolny kwas kwasem solnym. Wydziela się on wówczas w białych jak śnieg, mikroskopijnych igielkach, które w rurce włoskowatej topnieją bez rozkładu między 158° a 161°C . Po kilkakrotnym przekrystalizowaniu z wrzącej wody, ukwaszonej nieco kwasem solnym, otrzymać go można w igłach na kilka centymetrów długich, słabo żółto zabarwionych, które stale topią się przy 161°C . Wydatek oblicza się na 82% ilości teoretycznej.

Przy spaleniach w rurze wypełnionej tlenkiem miedzi, otrzymaliśmy następujące liczby:

- I) 0,2356 gr. kwasu (osuszonego w eksykatorze) dały 0,4590 gr. bezwodnika węglowego i 0,0885 gr. wody.
- II) 0,09285 gr. kwasu dały 6,2 cm. sz. azotu przy $t = 8^{\circ}\text{C}$ i ciśnieniu barometr. = 747,5 mm.
- III) 0,2988 gr. kwasu (osusz. w eksykatorze) dały 0,5838 gr. bezwodnika węglowego i 0,1116 gr. wody.
- IV) 0,1668 gr. kwasu (osusz. w eksyk.) dały 11,8 cm. sześć. azotu przy $t = 20^{\circ}\text{C}$ i 737 mm. ciśn. barometrycz.

Znaleziono:				Oblicza się dla
I.	II.	III.	IV.	$CH_3 C_6H_3 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ CO OH \end{smallmatrix}$
C	53,13	—	53,28	— 53,04 %
H	4,17	—	4,15	— 3,87 „
N	—	7,89	—	7,86 7,73 „

Kwas o-nitro-p-toluyłowy jest w wodzie zimnej prawie nierozpuszczalny, trudno rozpuszcza się w wodzie wrzącej, a gotowany z niewystarczającą do rozpuszczenia go ilością wody, topnieje w gęsty olej, który przy ostygnięciu krzepnie w zbitą, krystaliczną masę.

Bardzo łatwo rozpuszcza się już w zimnym alkoholu, jakoteż we wrzącym eterze, chlороformie i w benzolu; daleko mniej rozpuszcza się w tych płynach w zwykłej temperaturze. Z rozcieńczonego alkoholu, jakoteż z benzolu, krystalizuje się przy powolnem ostygnięciu w bardzo dobrze wykształconych słupkach, które, według pomiarów prof. Dr. KAROLA HAUSHOFFERA w Monachium, należą do układu jednoskośnego. Prof. Dr. HAUSHOFFER podaje nam o kryształach tych następujące daty:

$$\text{Układ jednoskośny,} \\ a : b : c = 0,7564 : 1 : 0,8226; \beta = 82^\circ 46'.$$

Małe pryzmatyczne kryształy, kombinacyi: (patrz Fig.).

$$\infty P(110) = p, \infty P(011) = q, \infty P(\bar{1}01) = s,$$

— $\infty P(101) = r, \infty P(010) = b$. Płaszczyzny b są najczęściej bardzo wąskie, płaszczyzny r zawsze tak silnie pokrzywione, że nawet w przybliżeniu nachylenia ich zmierzyć nie było można.

Zmierzono	Obliczono
$p : p = (110) (\bar{1}\bar{1}0) = *106^\circ 23,$	— —
$p : q = (110) (011) = *117^\circ 42,$	— —

Zmierzono	Obliczono
$q : q = (011) (\bar{0}\bar{1}1) = *101^{\circ} 35$	— —
$q : b = (011) (010) = 129 \ 25$	$129^{\circ} \ 11'$
$s : p = (\bar{1}01) (110) = 123 \ 28$	$123 \ 49$
$q : p = (011) (\bar{1}10) = 107 \ 41$	$107 \ 32$
$q : s = (011) (\bar{1}01) = 118 \ 45$	$118 \ 57$

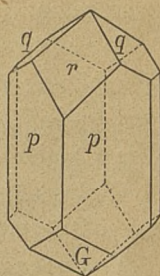
Osie elastyczności optycznej tworzą w płaszczyźnie p z krawędziami graniastosłupowemi kąt około 43° .

Przy ogrzaniu kwasu ponad punkt topliwości, przestała on się bez rozkładu, w śnieżno białych, cienkich jak włos, koncentrycznie ugrupowanych igłach.

Doświadczenia przedsięwzięte w celu otrzymania estru etylowego kwasu o-nitro-p-toluyłowego nie powiodły się. Przy ogrzewaniu (w kąpielu wodnej) soli srebrowej badanego kwasu z bromkiem etylu (w rurach zatopionych), następuje wprawdzie wymiana i tworzy się bromek srebrowy — lecz wytwór działania, żółtawy olej, nawet po kilkotygodniowym przechowywaniu w eksykatorze nie krzepnie, i w ogóle powstaje w tak nieznacznej ilości, że dokładne zbadanie go było niemożliwem.

Nie o wiele pomyślniejszym skutkiem uwieńczyły się nasze otrzymania estru przez wprowadzenie gazu chlorowodowego do alkoholowego roztworu nitrokwasu. Po odpędzeniu wysoku, otrzymaliśmy tutaj napowrót niemal całą do doświadczenia użytą ilość kwasu o-nitro-p-toluyłowego, który, po przekrystalizowaniu z benzolu, topniał w 161°C i dał przy spaleniu liczby zgodne z teorią, jak tego dowodem są rozbiory podane pod III i IV. Powstały też tym razem tylko minimalne ilości oleju, posiadającego słaby zapach olejku anyżowego, który nie krystalizował się i do rozbiorów nie wystarczał.

Sól amonową kwasu o-nitro-p-toluyłowego otrzymano przez zobojętnienie kwasu amoniakiem. Krystalizuje



się ona w igłach lub listkach i jest w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalna.

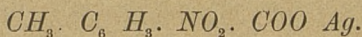
Z octanem ołowiowym daje ona osad biały, serowaty, soli ołowiowej. Ta ostatnia jest we wrzącej wodzie bardzo trudno rozpuszczalna, a przy ostygnięciu roztworu wydziela się w postaci cienkich białych igielek.

Chlorek żelazowy sprawia w roztworze soli amonowej jasno brunatny, bezpostaciowy osad.

Z azotanem rtęciowym daje sól amonowa osad biały, serowaty, który we wrzącej wodzie jest trudno rozpuszczalny i który przy ostygnięciu krystalizuje się w cieniutkich, promienisto ułożonych igielkach.

Sole niklawe, kobaltawe i cynkowe nie dają z roztworem soli amonowej żadnych osadów.

Sól srebrowa.



Otrzymano sól srebrową przez gotowanie wodnego roztworu kwasu o-nitro-p-toluyłowego ze świeżo strąconym tlenkiem srebrowym. Krystalizuje się w koncentrycznie ugrupowanych igielkach, niezawierających wody krystalicznej. W zimnej wodzie, jakoteż w wysoku jest sól ta nierozpuszczalna — trudno rozpuszcza się w wodzie wrzącej.

I) 0,1345 gr. soli dały 0,0499 gr. srebra

II) 0,2613 gr. soli dały 0,0978 gr. srebra.

Znaleziono

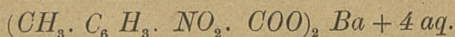
Obliczono

I. II.

Ag. . . 37,12% 37,42%

37,50%

Sól barowa.



Sól barowa otrzymano przez gotowanie wodnego roztworu kwasu z węglanem barowym. Z silnie podparowanych prze-

sączów wydziela się ją przez dodanie alkoholu. Krystalizuje się w listkach, mających połysk perłowej maciey, a grupujących się w piękne rozety.

Sól ta zawiera cztery drobiny wody krystalicznej, która częściowo już w zwykłej temperaturze ulatnia się w eksyktorze, nad kwasem siarkowym. Wszystką wodę traci sól ta dopiero w 135°C ., przyczem częściowo zamienia się w masę szklistą.

W wodzie nadzwyczaj łatwo rozpuszczalna, w alkoholu absolutnym dość trudno.

I) 0,54825 gr. soli (osuszonej na powietrzu) straciły w 135°C : 0,06875 gr. wody.

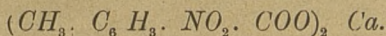
II) 0,7825 gr. soli (osuszonej w 135°C) dały 0,3661 gr. siarkanu barowego.

III) 0,4796 gr. soli (osuszonej w 135°) dały 0,2241 gr. siarkanu barowego.

Obliczono dla soli 4 drobiny wody kryst.

I.		zawierającej:	
H_2O	12,54 %		12,65 %
II.		III.	Obl. dla soli wody niezawierającej
Ba	27,50 %	27,47 %	27,56 %

Sól wapniowa.



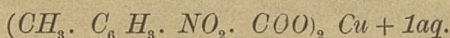
Otrzymano sól wapniową w zupełnie podobny sposób, jak sól barową. Od tej ostatniej jest ona w wodzie znacznie trudniej rozpuszczalną. Krystalizuje się w dość wielkich, bardzo dobrze wykształconych, słabo żółto zabarwionych, pryzmatycznych kryształkach. Nie zawiera wody krystalizacyjnej.

I. 0,4926 gr. soli (osuszonej w 120°C) dały 0,0682 gr. tlenku wapniowego.

II. 0,4474 gr. soli (osusz. w 120°C) dały 0,0624 gr. tlenku wapniowego.

	Znaleziono	Obliczono
Ca	9,88	9,96
		10,00 %

Sól miedziowa.



Sól miedziowa otrzymana została przez strącenie wodnego roztworu soli amonowej siarkanem miedziowym. Wydziela się ona przytem w drobnych, niebieskawo zielono zabarwionych łuskach. W zimnej wodzie i w alkoholu jest prawie zupełnie nierozpuszczalną, we wrzącej wodzie nieco się rozpuszcza, a z roztworu takiego po podparowaniu krystalizuje się w małych rombowych tabliczkach. Przy dłuższem gotowaniu z wodą, rozkłada się.

I. 0,38935 gr. soli (osusz. w ekzykatorze) straciły, przy 130°C, 0,01625 gr. wody.

II. 0,3065 gr. soli (osusz. w ekzykatorze) straciły, przy 130°C, 0,0123 gr. wody.

III. 0,2570 gr. soli (osusz. w ekzyk.) dały 0,4065 gr. bezwodnika węglowego i 0,0808 gr. wody.

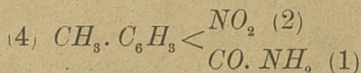
IV. 0,3060 gr. soli (osusz. w ekzyk.) dały 0,04455 gr. miedzi (oznaczono elektrolitycznie).

V. 0,2838 gr. soli (osuszonej w 130°C) dały 0,4681 gr. bezwodnika węglowego i 0,0784 gr. wody.

	Znaleziono:				Obliczono dla soli zawierającej jedną drobinę wody krystalizacyjnej.
	I.	II.	III.	IV.	
H ₂ O	4,17	4,00	—	—	4,07 %
C	—	—	43,13	—	43,48 „
H	—	—	3,49	—	3,17 „
Cu	—	—	—	14,55	14,38 „
V.					Obl. dla soli wody niezawierającej.
C	44,98 %				45,34 %
H	3,07 „				2,83 „

Wszystkie sole kwasu o-nitro-p-toluylowego wybuchają przy ogrzaniu na blaszce platynowej.

Amid kwasu o-nitro-p-toluylowego.



Sinek o-nitro-p-toluylowy ogrzewa się dopóty z obliczoną ilością wodnika potasowego, wziętego w formie normalnego roztworu, dopóki się nie rozpuści cała ilość sinku i dopóki nie wystąpi wyraźny zapach amoniaku; gdy to nastąpiło, oziębia się wytwór działania najlepiej aż do temperatury zera, wskutek czego wydziela się amid kwasu o-nitro-p-toluylowego w postaci żółtego, niewyraźnie krystalicznego osadu. Znacznie większą część surowego amidu otrzymać jeszcze można z takiego roztworu przez powolne jego odparowanie, przyczem opadają nowe ilości amidu, które jednak są więcej zanieczyszczone niż pierwsza frakcja. Surowy amid przekształca się kilkakrotnie z 95% wysokości — przyczem otrzymuje się go w stanie chemicznej czystości, czego dowodem następujące rozbiory:

I. 0,11205 gr. amidu (osusz. w ekcyk.) dały 15,5 cm. azotu, przy $t = 15^\circ\text{C}$ i ciśn. barom. = 724 mm.

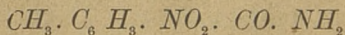
II. 0,1495 gr. amidu (osusz. w ekcyk.) dały 21,1 cm. sześć. azotu, przy temperatur. = 17°C i ciśn. barom. = 724 mm.

Znaleziono

Obliczono dla

I.

II.



N 15,48

15,66

15,56 %

Amid o-nitro-p-toluylowy topi się w rurce włoskowatej w temperaturze 153°C . Rozpuszczalny w zimnym wysoku, łatwiej we wrzącym, wydziela się przy powolnem ostygnięciu wyskokowego roztworu w niewyraźnie wykształconych słupkach lub w blaszkach. Rozpuszcza się także w wodzie,

w wyskoku metylowym, we wrzącym eterze. Z wrzącego benzolu lub eteru naftowego (frakcja 110—125°C), w którychto rozczynnikach bardzo trudno się rozpuszcza, wydziela się w cienkich jak włos, długich igłach.

W zgęszczonym kwasie solnym rozpuszcza się, a gotowany z nim już pod zwykłym ciśnieniem bardzo łatwo się zmydla, dając zupełnie czysty kwas o-nitro-p-toluyłowy o p. top. 161°C; o-nitro-p-toluyłamid zauważyli niedawno R. LEUCKART i HOLZBORN¹⁾ przy działaniu siarczku dwuwodu na o-nitro-p-tolunitril, nie podali jednak dotychczas własności tego ciała.

Redukcja kwasu o-nitro-p-toluyłowego.

Kwas o-nitro-p-toluyłowy w przeciwieństwie do kwasów, które opisali LANDOLPH i FITTICA, daje się bardzo łatwo redukować kwasem solnym i cyną. Otrzymuje się przytem kwas o-amido-p-toluyłowy czyli t. zw. m-homoantranilowy, który niedawno przez jednego z nas opisanym został.²⁾

Na jedną część nitrokwasu bierze się dwie części granulowanej cyny i oblewa w kolbie rozwodnionym kwasem solnym. Lekkie nagrzanie wystarcza już do nawiązania reakcji, kwas szybko się rozpuszcza — a koniec działania rozpoznaje się po tem, że płyn w kolbie po rozwodnieniu nie mętnieje. Z rozczynu takiego, strąca się cynę siarczkiem dwuwodu, przesącz od siarczku cynawego podparowuje się, zubożętnia dokładnie rozczyntem wodnika sodowego i kilkakrotnie wyklóca eterem. Ażeby zaś jeszcze otrzymać ostatnie resztki kwasu homoantranilowego, zakwasza się płyn kwasem octowym i ponownie eterem wyklóca. Po odpędzeniu eteru otrzymuje się surowy kwas m-homoantranilowy w zbitych

¹⁾ LEUCKART und A. HERMANN: Ber. d. d. chem. G. XX. 31.

²⁾ ST. NIEMENTOWSKI, tamże XXI, 1539.

krystalicznych pokładach brunatno zabarwionych małemi ilościami metatoluidyny. Po wyprasowaniu między bibułą i przekrystalizowaniu z 95% wysokości, otrzymuje się kwas w śnieżno białych kryształkach, w stanie chemicznej czystości. Ilość otrzymana wynosi 50% ilości teoretycznej.

Ponieważ na tej drodze z łatwością można otrzymać większe ilości kwasu homooantranilowego, przeto przedsięwzięliśmy szereg doświadczeń w celu otrzymania kwasu homoftalowego, na wzór wykonanej przez TRAUGOTTA SANDMEYERA ¹⁾ syntezy kwasu ftalowego z kwasu antranilowego. W przeprowadzeniu jednak naszego zamiaru natrafiliśmy na wielkie trudności. Pomimo, że kwas m-homooantranilowy bardzo łatwo zamienić można w odpowiedni dwuazozwiązek, czy też w jego chlorowodan, przy wprowadzaniu jednak roztworu tej soli, oziębionego do zera, w roztwór sinku potasowo-miedziawego, który był ogrzany do temp. 80—90°C, nie udało nam się otrzymać kwasu o-sino-p-toluyłowego, ani też nie mogliśmy zauważyć jego pochodnych. Przy wlewaniu każdej kropli dwuazozwiązku następowało gwałtowne burzenie roztworu, uwalniał się kwas pruski i powstawał osad sinku miedziawego. Po wprowadzeniu całej ilości dwuazozwiązku i lekkim zagotowaniu, rozłożyliśmy resztę sinku potasowego kwasem solnym, a po oziębieniu większa część produktu reakcji wykryształizowała się w drobnych igielkach topniejących w 175°C.

Ten sam związek otrzymaliśmy, wprowadzając sól dwuazozwiązku do zamrożonego roztworu sinku potasowo-miedziawego, bacząc aby temperatura mieszaniny pozostawała zawsze niżej zera. Pomimo że zmieszane roztwory pozostawiono jeszcze kilka godzin w spokoju, wymiana dwuazogrupy za grupę sinową i w tym przypadku miejsca nie miała. Po ukwaszeniu kwasem solnym, otrzymaliśmy i tym razem jako

¹⁾ TRAUGOTT SANDMEYER, Ber. d. d. chem. G. **XVIII**, 1499.

jedyny wytwór działania kwas m-homosalicylowy, top. w 175°C , który daje się bardzo łatwo sublimować i posiada wszystkie charakterystyczne własności dla kwasu tego w literaturze podane.

Przy spaleniu otrzymaliśmy liczby zgadzające się zupełnie z teorią:

0,2245 gr. kwasu dały 0,5189 gr. bezwodnika węglowego i 0,1095 gr. wody.

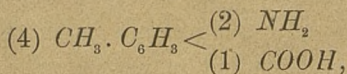
Znaleziono	Obliczono dla $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
------------	---

$\text{C} \dots 63,03\%$	$63,15\%$
--------------------------	-----------

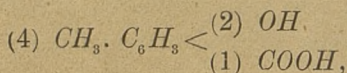
$\text{H} \dots 5,41 \text{ „}$	$5,26 \text{ „}$
---------------------------------	------------------

Zdaje się więc, że przy takich dwuazo-związkach, które w położeniu orto zawierają grupy karboksylową lub hydroksylową, wymiana dwuazogrupy za sin, postępując podług metody SANDMEYERA, nastaje o wiele trudniej aniżeli przy innych dwuazozwiązkach; — przemawiają przynajmniej za tem zapatrywaniem doświadczenia zrobione przez samego SANDMEYERA przy kwasie antranilowym, doświadczenia F. AHRENSA¹⁾ z o-amidofenolem, a nakoniec i nasze z kwasem homoantranilowym.

Droga, na której otrzymaliśmy opisany kwas nitro-toluylowy, przeprowadzenie tegoż w kwas m-homoantranilowy:

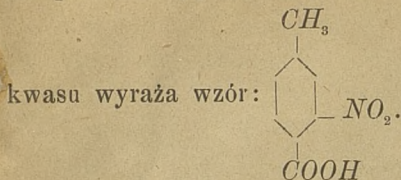


a nakoniec w kwas m-homosalicylowy:

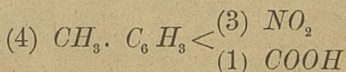


¹⁾ F. AHRENS. Ber. d. d. chem. Ges. **XX**, 2953.

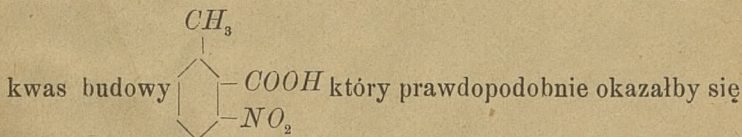
nie pozostawiają najmniejszej wątpliwości, że budowę tego



Przedstawia on więc drugi z rzędu, teoretycznie możliwy a dotychczas nieznany kwas nitro-paratoluytowy, gdyż kwas m-nitro-p-toluytowy:



jest już znany od roku 1847, w którymto czasie po raz pierwszy otrzymał go H. NOAD ¹⁾ działaniem kwasu azotowego na cymol. W szeregu kwasu metatoluyłowego poznano już wszystkie cztery możliwe nitrokwasy, gdy tymczasem w szeregu kwasu o-toluyłowego znamy budowę tylko trzech; chcąc tedy zamknąć szereg kwasów nitrotoluyłowych przez teorię KEKULEGO przewidzianych, należałoby jeszcze otrzymać



identycznym z kwasem topniejącym w temper. 217—218°C, a otrzymanym przez W. AHRENSA ²⁾ przy nitrowaniu surowego kwasu toluyłowego.

Szkoła politechniczna, laboratorium chemii ogólnej.

Lwów w czerwcu 1888 r.

¹⁾ H. NOAD. Ann. Chem. Pharm. 63, 297.

²⁾ W. AHRENS. Zeitschr. für Chem. 1869, 103.



21



